

525,941
10/525941

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. April 2004 (01.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/026932 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 18/08,
C08F 2/24, C08G 18/75, 18/32

LANDFESTER, Katharina [DE/DE]; Augustastr. 15F,
12203 Berlin (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/009595

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
29. August 2003 (29.08.2003)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 41 294.4 4. September 2002 (04.09.2002) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Aus-
nahme von US*): BASF AKTIENGESELLSCHAFT
[DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE). MAX-PLANCK-
GESELLSCHAFT [DE/DE]; Hofgartenstr. 8, 80539
München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): LICHT, Ulrike
[DE/DE]; Plauener Weg 26, 68309 Mannheim (DE).
DEUTRICH, Susanne [DE/DE]; An der alten Kirche 14,
48165 Münster (DE). ANTONIETTI, Markus [DE/DE];
Am Luchgraben 12, 14558 Bergholz-Rehbrücke (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: HYBRID DISPERSIONS MADE OF POLYADDUCTS AND RADICAL POLYMERS

(54) Bezeichnung: HYBRIDDISPERSIONEN AUS POLYADDITIONSPRODUKTEN UND RADIKALISCHEN POLYMERI-
SATEN

(57) Abstract: Disclosed are hybrid dispersions made of polyadducts and radical polymers, which are obtained by first emulsifying the monomers providing the structure of the polyadducts and the radical polymers in water, whereupon polyaddition is carried out so as to produce the polyadducts and the radical polymers. The respective monomers are emulsified in water before 40 percent of the monomers of which the polyadducts are made have undergone the reaction that turns them into such polyadducts.

(57) Zusammenfassung: Hybriddispersionen aus Polyadditionsprodukten und radikalischen Polymerisaten, dadurch erhältlich, dass man zunächst die jeweiligen Monomere, aus denen die Polyadditionsprodukte und die radikalischen Polymerisate aufgebaut sind, in Wasser emulgiert und anschließend die Polyaddition zur Herstellung der Polyadditionsprodukte und die radikalischen Polymerisate durchgeführt, wobei die jeweiligen Monomere in Wasser emulgiert werden, bevor 40% der Monomere, aus denen die Polyadditionsprodukte bestehen, sich zu solchen Polyadditionsprodukten umgesetzt haben.

WO 2004/026932 A1

Hybriddispersionen aus Polyadditionsprodukten und radikalischen Polymerisaten

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Hybriddispersionen aus Polyadditionsprodukten und radikalischen Polymerisaten, dadurch erhältlich, dass man zunächst die jeweiligen Monomere, aus denen
10 die Polyadditionsprodukte und die radikalischen Polymerisate aufgebaut sind, in Wasser emulgiert und anschließend die Polyaddition zur Herstellung der Polyadditionsprodukte und die radikalische Polymerisation zur Herstellung der radikalischen Polymerisate durchführt, wobei die jeweiligen Monomere in Wasser emul-
15 giert werden, bevor 40 % der Monomere, aus denen die Polyadditionsprodukte bestehen, sich zu solchen Polyadditionsprodukten umgesetzt haben.

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur
20 Herstellung der erfindungsgemäßen Hybriddispersionen sowie deren Verwendung als Bindemittel für Beschichtungsmittel oder Imprägnierungsmittel, in Klebstoffen, Lacken, Anstrichen, Papierstreichmassen oder als Bindemittel für Faservliese.

Hybriddispersionen beispielsweise aus Polyurethandispersionen und radikalischen Polymerisaten sind in der Technik bereits bekannt. Derartige Hybriddispersionen werden üblicherweise dadurch hergestellt, dass man von einer durch eingebaute ionische oder nicht-ionische wasserlösliche Gruppen stabilisierten Polyurethandispersion ausgeht und in deren Teilchen dann eine radikalische Polymerisation durchführt. Diese Hybriddispersionen sind aber wegen ihres aufwändigen Verfahrens, bei welchem zunächst ein Polyurethan erzeugt wird, dieses danach emulgiert wird und danach in Anwesenheit der dadurch erhaltenen Sekundärdispersion noch polymerisiert
30 wird, sehr teuer. Außerdem weisen sie eine permanente Hydrophilie auf, welche daraus erhaltene Polymerfilme wasserempfindlich macht.
35

Aus dem Stand der Technik ist weiterhin bekannt, dass man in
40 wässrigen Miniemulsionen sowohl radikalische Polymerisate (WO-A 00/29451) als auch Polyadditionsprodukte herstellen kann (WO-A 00/29465).

In der WO-A 01/44334 wird darüber hinaus beschrieben, Polyurethane in solchen wässrigen Miniemulsionen einzusetzen, welche Polyacrylate enthalten. Derartige Systeme weisen indes den Nachteil auf, dass diese immer ein mehrstufiges Herstellverfahren benöti-

gen. wobei zunächst ein Polyadditionsprodukt hergestellt wird, welches danach zuerst emulgiert wird und in dessen Anwesenheit dann noch eine radikalische Miniemulsionspolymerisation durchgeführt wird. Bei solchen Hybriddispersionen stellt man weiterhin
5 eine ungünstig erhöhte Viskosität der Monomerphase in Gegenwart der Polyadditionsprodukte fest, die u.a. eine breitere Teilchengrößenverteilung und größere Emulsionströpfchen bei der Emulsion z.B. mit Ultraschall verursachen. Ebenso ist man bei der Wahl der Additionsprodukte auf lineare, lösliche Materialien beschränkt,
10 vernetzte Polymere können nicht eingesetzt werden. Die Ausbeute an Polyadditionsprodukten ist weiterhin nur begrenzt.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zu Grunde, den geschilderten Nachteilen abzuhelpfen und verbesserte Hybriddisper-
15 sionen bereitzustellen, welche über eine nicht zu breite Teilchengrößenverteilung verfügen, möglichst viele verschiedene Additionsprodukte aufweisen können, welche auch in höherer Ausbeute erhalten werden, wobei die Hybriddispersionen nach einem möglichst wenig aufwendigen Verfahren zugänglich sind.

20

Demgemäß wurden die eingangs definierten Hybriddispersionen gefunden. Weiterhin erstreckt sich die vorliegende Erfindung auch auf das Verfahren zur Herstellung der Hybriddispersionen und deren Verwendung als Bindemittel, u.a. für Beschichtungsmittel oder
25 Imprägnierungen.

Die erfindungsgemäßen Hybriddispersionen aus Polyadditionsprodukten und radikalischen Polymerisaten sind dadurch erhältlich, dass man zunächst die jeweiligen Monomere, aus denen die Polyadditi-
30 onsprodukte und die radikalischen Polymerisate aufgebaut sind, in Wasser emulgiert, d.h. die jeweiligen Monomere mit Hilfe üblicher Emulgatoren in eine wässrige Dispersion einbringt.

Im Anschluss daran erfolgt dann die eigentliche Polyaddition zur
35 Herstellung der Polyadditionsprodukte und die eigentliche radikalische Polymerisation zur Herstellung der radikalischen Polymerisate. Die erfindungsgemäßen Hybriddispersionen sind auch dadurch charakterisiert, dass die jeweils benötigten Monomere in Wasser emulgiert werden, bevor 40 % der Monomere, aus denen die Poly-
40 additionsprodukte bestehen, sich zu solchen Polyadditionsprodukten umgesetzt haben. Vorzugsweise sollten die jeweils zur Herstellung der Polyadditionsprodukte und der radikalischen Polymerisate benötigten Monomere bereits dann in Wasser emulgiert werden, bevor 30 %, empfehlenswert 20 %, besonders empfehlenswert
45 10 %, insbesondere 5 % und besonders bevorzugt 1 % derjenigen Mo-

nomere, aus denen die Polyadditionsprodukte bestehen, sich zu solchen Polyadditionsprodukten umgesetzt haben.

Geeignete Polyadditionsprodukte sind alle Polymerisate, welche durch eine entsprechende Polyadditionsreaktion erhalten werden können. Dazu zählen u.a. Polyurethane, die durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit Verbindungen, welche isocyanat-reaktive Gruppen aufweisen, zugänglich sind.

- Bei den Polyurethanen liegt das Verhältnis der diese aufbauenden Monomere, d.h. im wesentlichen der Polyisocyanate und der Verbindungen, welche isocyanat-reaktive Gruppen aufweisen, in einem solchen Bereich, dass das Verhältnis von Isocyanatgruppen (a) zu isocyanat-reaktiven Gruppen (b) 0,5 : 1 bis 5 : 1, insbesondere 0,8 : 1 bis 3 : 1, vorzugsweise 0,9 : 1 bis 1,5 : 1 und besonders bevorzugt 1 : 1 beträgt.

Als Polyisocyanate kommen vorzugsweise die in der Polyurethanche-mie üblicherweise eingesetzten Diisocyanate in Betracht.

- Insbesondere zu nennen sind Diisocyanate $X(NCO)_2$ wobei X für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen cycloaliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen steht. Beispiele derartiger Diisocyanate sind Tetramethylen-diisocyanat, Hexamethylen-diisocyanat, Dodecamethylen-diisocyanat, 1,4-Diisocyanatocyclohexan, 1-Isocyanato-3,5,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (IPDI), 2,2-Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)-propan, Trimethylhexandiisocyanat, 1,4-Diisocyanatobenzol, 2,4-Diisocyanatotoluol, 2,6-Diisocyanatotoluol, 4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan, 2,4'-Diisocyanato-diphenylmethan, p-Xylylen-diisocyanat, Tetramethylxylylen-diisocyanat (TMXDI), die Isomeren des Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)methans (HMDI) wie das trans/trans-, das cis/cis- und das cis/trans-Isomer sowie aus diesen Verbindungen bestehende Gemische. Besonders vorteilhaft sind dabei sterisch gehinderte Diisocyanate.

- Geeignet sind als Polyisocyanate auch Nonantriisocyanat und Ly-sintriisocyanat sowie die Biurete der gängigen Diisocyanate.

- Als Gemische dieser Isocyanate sind auch die Mischungen der jeweiligen Strukturisomeren von Diisocyanatotoluol und Diisocyanato-diphenylmethan von Bedeutung, insbesondere ist die Mischung aus 80 mol-% 2,4 Diisocyanatotoluol und 20 mol-% 2,6-Diisocyanatotoluol geeignet. Weiterhin sind die Mischungen von aromatischen Isocyanaten mit aliphatischen oder cycloaliphatischen Isocyanaten

verwendbar, wobei das bevorzugte Mischungsverhältnis der aliphatischen zu aromatischen Isocyanate 4 : 1 bis 1 : 4 beträgt.

Als Verbindungen (a) kann man auch Isocyanate einsetzen, die neben den freien Isocyanatgruppen weitere verkappte Isocyanatgruppen, z.B. Isocyanurat-, Biuret-, Harnstoff-, Allophanat-, Uretidion- oder Carbodiimidgruppen tragen.

Beispielsweise geeignete isocyanat-reaktive Gruppen sind Hydroxyl-, Epoxy-, Thiol- sowie primäre und sekundäre Aminogruppen. Vorzugsweise werden hydroxylgruppenhaltige Verbindungen oder Monomere (b) verwendet. Daneben können auch noch aminogruppenhaltige Verbindungen oder Monomere (b3) verwendet werden.

Bevorzugt werden als Verbindungen oder Monomere (b) Diole verwendet.

Im Hinblick auf gute Filmbildung und Elastizität kommen als isocyanat-reaktive Gruppen enthaltende Verbindungen (b) vornehmlich höhermolekulare Diole (b1) in Betracht, die ein Molekulargewicht von etwa 500 bis 5000, vorzugsweise von etwa 1000 bis 3000 g/mol haben.

Bei den Diolen (b1) handelt es sich insbesondere um Polyesterpolyole, die z.B. aus Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 19, S. 62-65 bekannt sind. Bevorzugt werden Polyesterpolyole eingesetzt, die durch Umsetzung von zweiwertigen Alkoholen mit zweiwertigen Carbonsäuren erhalten werden. Anstelle der freien Polycarbonsäuren können auch die entsprechenden Polycarbonsäureanhydride oder entsprechende Polycarbonsäureester von niederen Alkoholen oder deren Gemische zur Herstellung der Polyesterpolyole verwendet werden. Die Polycarbonsäuren können aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch, aromatisch oder heterocyclisch sein und ggf., z.B. durch Halogenatome, substituiert und/oder ungesättigt sein. Als Beispiele hierfür seien genannt: Korksäure, Azelainsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Endomethylen-tetrahydrophthalsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Alkenylbernsteinsäure, Fumarsäure, dimere Fettsäuren. Bevorzugt sind Dicarbonsäuren der allgemeinen Formel $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_y-\text{COOH}$, wobei y eine Zahl von 1 bis 20, bevorzugt eine gerade Zahl von 2 bis 20 ist, z.B. Bernsteinsäure, Adipinsäure, Dodecandicarbonsäure und Sebacinsäure.

Geeignete Diole sind ferner Tricyclodecandimethanol, [3(4) 8(9)-Bis(hydroxymethyl)tricyclo[5.2.1]decan sowie Dianole (ethoxylierte Bisphenol A-glycidylether).

- 5 Als Diole kommen z.B. Ethylenglykol, Propan-1,2-diol, Propan-1,3-diol, Butan-1,3-diol, Butan-1,4-diol, Buten-1,4-diol, Butin-1,4-diol, Pentan-1,5-diol, Neopentylglykol, Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexane wie 1,4-Bis-(hydroxymethyl)cyclohexan, 2-Methylpropan-1,3-diol, Methylpentandiole, ferner Diethylenglykol, 10 Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Polyethylenglykol, Dipropylenglykol, Polypropylenglykol, Dibutylenglykol und Polybutylenglykole in Betracht. Bevorzugt sind Alkohole der allgemeinen Formel $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$, wobei x eine Zahl von 1 bis 20, bevorzugt eine gerade Zahl von 2 bis 20 ist. Beispiele hierfür sind Ethylenglykol, Butan-1,4-diol, Hexan-1,6-diol, Octan-1,8-diol und Dodecan-1,12-diol. Weiterhin bevorzugt sind Neopentylglykol und Pentandiol-1,5. Diese Diole können auch als Diole (b2) direkt zur Synthese der Polyurethane verwendet werden.
- 20 Ferner kommen auch Polycarbonat-Dioly (b1), wie sie z.B. durch Umsetzung von Phosgen mit einem Überschuss von den als Aufbaukomponenten für die Polyesterpolyole genannten niedermolekularen Alkohole erhalten werden können, in Betracht.
- 25 Geeignet sind auch Polyesterdioly (b1) auf Lacton-Basis, wobei es sich um Homo- oder Mischpolymerisate von Lactonen, bevorzugt um endständige Hydroxylgruppen aufweisende Anlagerungsprodukte von Lactonen an geeignete difunktionelle Startermoleküle handelt. Als Lactone kommen bevorzugt solche in Betracht, die sich von Verbindungen der allgemeinen Formel $\text{HO}-(\text{CH}_2)_z-\text{COOH}$ ableiten, wobei z eine Zahl von 1 bis 20 ist und ein H-Atom einer Methylen- 30 ein- heit auch durch einen C_1 - bis C_4 -Alkylrest substituiert sein kann. Beispiele sind epsilon-Caprolacton, β -Propiolacton, γ -Butyrolacton und/oder Methyl-epsilon-caprolacton sowie deren Gemische. Geeignete Starterkomponenten sind z.B. die vorstehend als Aufbaukomponente für die Polyesterpolyole genannten niedermolekularen zweiwertigen Alkohole. Die entsprechenden Polymerisate des ϵ -Caprolactons sind besonders bevorzugt. Auch niedere Polyesterdioly oder Polyetherdioly können als Starter zur Herstellung der Lacton-Polymerisate eingesetzt sein. Anstelle der Polymerisate von Lactonen können auch die entsprechenden, chemisch äquivalenten Polykondensate der den Lactonen entsprechenden Hydroxycarbonsäuren, eingesetzt werden.
- 40 45 Daneben kommen als Monomere (b1) Polyetherdioly in Betracht. Sie sind insbesondere durch Polymerisation von Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Tetrahydrofuran, Styroloxid oder Epichlorhy-

drin mit sich selbst, z.B. in Gegenwart von BF_3 oder durch Anlagerung dieser Verbindungen ggf. im Gemisch oder nacheinander, an Startkomponenten mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen, wie Alkohole oder Amine, z.B. Wasser, Ethylenglykol, Propan-1,2-diol, 1,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan oder Anilin erhältlich. Besonders bevorzugt ist Polytetrahydrofuran eines Molekulargewichts von 240 bis 5000, und vor allem 500 bis 4500.

Ebenfalls geeignet sind Polyhydroxyolefine (b1), bevorzugt solche mit 2 endständigen Hydroxylgruppen, z.B. α - ω -Dihydroxypolybutadien, α - ω -Dihydroxypolymethacrylester oder α - ω -Dihydroxypolyacrylester als Monomere (b1). Solche Verbindungen sind beispielsweise aus der EP-A-0 622 378 bekannt. Weitere geeignete Polyole (b1) sind Polyacetale, Polysiloxane und Alkydharze.

Anstelle der Diole (b1) können grundsätzlich auch niedermolekulare isocyanat-reaktive Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 62 bis 500, insbesondere 62 bis 200 g/mol eingesetzt werden. Vorzugsweise werden niedermolekulare Diole (b2) eingesetzt.

Als Diole (b2) werden vor allem als Aufbaukomponenten für die Herstellung von Polyesterpolyolen genannten kurzkettigen Alkandiole eingesetzt, wobei die verzweigten und unverzweigten Diole mit 2 bis 20 C-Atomen und einer gradzahligen Anzahl von C-Atomen sowie Pentan-1,5-diol bevorzugt werden. Außerdem kommen Phenole oder Bisphenol A oder F als Diole (b2) in Betracht.

Die Härte und der Elastizitätsmodul der Polyurethane lässt sich erhöhen, wenn als Diole (b) neben den Diolen (b1) noch die niedermolekularen Diole (b2) eingesetzt werden.

Bevorzugt beträgt der Anteil der Diole (b1), bezogen auf die Gesamtmenge der Diole b 0 bis 100, insbesondere 10 bis 100, insbesondere bevorzugt 20 bis 100 mol-%, und der Anteil der Monomeren (b2), bezogen auf die Gesamtmenge der Diole (b) 0 bis 100, insbesondere 0 bis 90, insbesondere bevorzugt 0 bis 80 mol-%. Besonders bevorzugt beträgt das Molverhältnis der Diole (b1) zu den Monomeren (b2) 1 : 0 bis 0 : 1, bevorzugt von 1 : 0 bis 1 : 10, besonders bevorzugt 1 : 0 bis 1 : 5.

Für die Komponente (a) und (b) können auch Funktionalitäten > 2 eingesetzt werden.

Beispiele geeigneter Monomere (b3) sind Hydrazin, Hydrazinhydrat, Ethylendiamin, Propylendiamin, Diethylentriamin, Dipropylentriamin, Isophorondiamin, 1,4-Cyclohexyldiamin oder Piperazin.

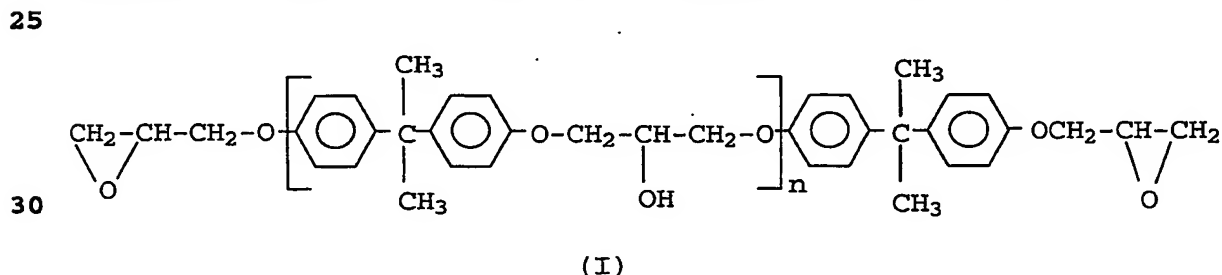
In untergeordneter Menge können auch monofunktionelle hydroxylgruppenhaltige und/oder aminogruppenhaltige Monomere eingesetzt werden. Ihr Anteil sollte 10 mol-% der Komponenten (a) und (b) nicht überschreiten. Darüber hinaus können in sehr geringen Anteilen als Monomere auch ionische oder nichtionische hydrophile Verbindungen eingesetzt werden. Vorzugsweise wird aber auf derartige Monomere verzichtet.

Weitere geeignete Polyadditionsprodukte sind u.a. die Reaktionsprodukte von Epoxiden beispielsweise mit Alkoholen, Thiolen, Aminen oder Säureanhydriden oder Carbonsäuren, sowie Kombinationen davon.

Hierbei sind insbesondere zu nennen das Reaktionsprodukt von Epoxidharzen mit Alkoholverbindungen mit zwei OH-Gruppen oder mit Dicarbonsäuren.

Beispiele für geeignete Epoxidverbindungen sind u.a. mono- oder multifunktionelle Glycidylether.

Vorzugsweise werden dabei insbesondere di- oder trifunktionelle Epoxidverbindungen eingesetzt, beispielsweise die entsprechenden Glycidylether. Besonders geeignete Epoxidverbindungen sind u.a. Bisphenol-A-diglycidylether der allgemeinen Formel (I)



wobei n gleich 0 bis 15 bedeutet.

Das entsprechende Bisphenol-A-diglycidyletherderivat mit n=0 wird beispielsweise als Handelsprodukt unter dem Namen Epicote® 828 von der Firma Shell vertrieben.

Weiter besonders geeignete Epoxidverbindungen sind u.a. Butandiol diglycidylether, Pentaerythrit triglycidylether, Neopentylglycoldiglycidether oder aber Hexandiol diglycidether. Es können auch wasserdispergierbare Epoxidverbindungen verwendet werden.

Allgemein betrachtet können als Epoxidverbindungen u.a. aromatische Glycidylverbindungen wie die Bisphenole A der Formel (I) oder ihre Bromderivate, ferner Phenolnovolak-glycidylether oder

Kresolnovolak-glycidylether, Bisphenol-F-diglycidylether, Glyoxal-tetraphenoltetraglycidylether, N,N-Diglycidyl-anilin, p-Aminophenoltriglycid oder aber 4,4'-Diaminodiphenylmethan-tetraglycid eingesetzt werden.

5

Weiterhin eignen sich als Epoxidverbindungen u.a. cycloaliphatische Glycidylverbindungen wie beispielsweise Tetrahydrophthalsäurediglycidylester, Hexahydrophthalsäure-diglycidylester oder hydrierte Bisphenol-A-diglycidylether oder heterocyclische

10 Glycidylverbindungen wie Triglycidylisocyanurat sowie Triglycidyl-bis-hydantoin.

Darüber hinaus können als Epoxidverbindungen auch cycloaliphatische Epoxidharze wie 3,4-Epoxycyclohexancarbonsäure-3'4'-

15 epoxycyclohexylmethylester, Bis-(3,4-epoxy-cyclohexylmethyl)-adipat oder 3-(3',4'-Epoxycyclohexyl)-2,4-dioxa-spiro[5,5]-8,9-epoxyundecan sowie aliphatische Epoxidharze wie Butan-1,4-diol-diglycidylether oder Polypropylenglykol-425-diglycidylether verwendet werden.

20

Weitere geeignete Epoxide sind beispielsweise cycloaliphatische Bisepoxide, epoxidierte Polybutadiene, die durch Reaktion von handelsüblichen Polybutadienölen mit Persäuren bzw. organischen Säure-H₂O₂-Mischungen entstehen, Epoxidierungsprodukte von natürlich vorkommenden Fetten oder Ölen, sowie geeignete Acrylatharze mit selbstständigen Oxirangruppen.

25

Geeignete Alkohole sind für die Polyaddition mit Epoxiden insbesondere die bei der Herstellung der Polyurethan eingesetzten

30 Diole (B).

Als Amine können für die Polyaddition mit Epoxiden insbesondere Verbindungen mit wenigstens zwei Aminfunktionen verwendet werden, beispielsweise Isophorondiamin, N-(2-Hydroxyethyl)-1,3-propan-

35

Als Polyadditionsprodukte mit Epoxiden können weiterhin insbesondere Verbindungen mit zwei Säureanhydriden oder mit zwei Carbonsäuren eingesetzt werden, beispielsweise Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid, Azelainsäure bzw. Dodecansäure oder aber Norcandicarbonsäure bzw. Dimerfettsäuren oder Cyclohexandicarbonsäuren.

40

Bei den Polyadditionsprodukten mit Epoxiden liegt das Verhältnis der diese aufbauenden Monomere, d.h. der Epoxidverbindungen einerseits und der Alkohole, Amine, Carbonsäuren bzw. der Säureanhydride andererseits in einem solchen Bereich, dass das Verhältnis von Epoxidfunktionen einerseits und epoxid-reaktive Funktio-

45

nen andererseits 0,2 : 1 bis 5 : 1, insbesondere 0,5 : 1 bis 2 : 1, vorzugsweise 0,8 : 1 bis 1,2 : 1 und besonders bevorzugt 1 : 1 beträgt.

- 5 Der mengenmäßige Anteil der Polyadditionsprodukte, bezogen auf die Summe der Anteile der Polyadditionsprodukte und der radikalischen Polymerisate, liegt vorzugsweise bei 1 bis 99 Gew.-%, insbesondere bei 5 bis 95 Gew.-% und besonders bevorzugt bei 10 bis 90 Gew.-%.

10

Die Polyadditionsreaktion wird vorzugsweise bei Temperaturen von 30 bis 120°C, insbesondere bei 40 bis 100°C durchgeführt. Sie wird im Regelfall durch eine Temperaturerhöhung gestartet. Es kann sich auch empfehlen, unter erhöhtem Druck zu arbeiten.

15

Geeignete radikalische Polymerisate sind alle Polymerisate, welche durch radikalische Polymerisation aus den entsprechenden radikalisch polymerisierbaren Monomeren erhalten werden können. Die radikalische Polymerisation wird dabei insbesondere bei Temperaturen von 20 bis 150°C, besonders bevorzugt bei Temperaturen von 40 bis 120°C durchgeführt. Die Polymerisation kann auch unter erhöhtem Druck erfolgen und strahlungsinduziert, insbesondere UV-induziert durchgeführt werden.

- 25 Bevorzugt ist das radikalische Polymerisat zu mindestens 40 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 60 Gew.-% aus sogenannten Hauptmonomeren, ausgewählt aus C₁-C₂₀-Alkyl(meth)acrylaten, C₃-C₂₀-Cycloalkyl(meth)acrylate, Vinylestern von bis zu 20 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-
30 Atomen, ethylenisch ungesättigten Nitrilen, Vinylhalogeniden, Vinylethern von 1 bis 10 C-Atome enthaltenden Alkoholen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 8 C-Atomen und 1 oder 2 Doppelbindungen oder Mischungen dieser Monomeren aufgebaut.

- 35 Zu nennen sind z.B. (Meth)acrylsäurealkylester mit einem C₁-C₁₀-Alkylrest, wie Methylmethacrylat, Methylacrylat, n-Butylacrylat, Ethylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

Insbesondere sind auch Mischungen der (Meth)acrylsäurealkylester
40 geeignet.

Vinylester von Carbonsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen sind z.B. Vinylaurat, -stearat, Vinylpropionat, Versatiksäurevinylester und Vinylacetat.

45

Als vinylaromatische Verbindungen kommen Vinyltoluol, α - und p-Methylstyrol, α -Butylstyrol, 4-n-Butylstyrol, 4-n-Decylstyrol und vorzugsweise Styrol in Betracht.

5 Beispiele für Nitrile sind Acrylnitril und Methacrylnitril.

Die Vinylhalogenide sind mit Chlor, Fluor oder Brom substituierte ethylenisch ungesättigte Verbindungen, bevorzugt Vinylchlorid und Vinylidenchlorid.

10

Als Vinylether zu nennen sind z.B. Vinylmethylether oder Vinylisobutylether. Bevorzugt werden Vinylether von 1 bis 4 C-Atome enthaltenden Alkoholen.

15 Als Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 8 C-Atomen und zwei olefinischen Doppelbindungen seien Butadien, Isopren und Chloropren genannt; solche mit einer Doppelbindung sind z.B. Ethen oder Propen.

Neben diesen Hauptmonomeren kann das Polymerisat weitere

20 Monomere, z.B. Hydroxylgruppen enthaltende Monomere, insbesondere C_1 - C_{10} -Hydroxyalkyl(meth)acrylate, C_3 - C_{20} -Hydroxy(cyclo)alkyl(meth)acrylate, (Meth)acrylamid, ethylenisch ungesättigte Säuren, insbesondere Carbonsäuren, wie (Meth)acrylsäure oder Itaconsäure, und deren Anhydride, Dicarbonsäuren und deren Anhydride oder Halbester, z.B. Maleinsäure, 25 Fumarsäure und Maleinsäureanhydrid als Bestandteile enthalten. Ganz besonders bevorzugt sind C_1 - C_{10} -Hydroxyalkyl(meth)acrylate.

Die erfindungsgemäßen Hybriddispersionen aus den Polyadditionsprodukten und den radikalischen Polymerisaten sind vorzugsweise 30 dadurch erhältlich, dass die Polyaddition und die radikalische Polymerisation in einer wässrigen Miniemulsion durchgeführt wird, deren Monomertröpfchen eine Teilchengröße von nicht mehr als 1000 nm, bevorzugt nicht mehr als 500 nm, insbesondere von nicht

35 mehr als 300 nm aufweist. Besonders bevorzugt liegen die Teilchengrößen der Monomertröpfchen bei einer Miniemulsion bei 50 bis 300 nm. Die feine Dispergierung der Monomertröpfchen bei einer Miniemulsion erfolgt durch einen mechanischen Energieeintrag in Form beispielsweise einer starken Scherung. Eine solche Scherung 40 kann u.a. mit Hilfe zweier gegeneinander gerichteter Düsen in einer Mischkammer erfolgen. Weiterhin ist es möglich, die Scherung durch Anwendung von Ultraschall, beispielsweise durch einen Ultraschallstab, oder mit einem Düsenstrahldispergator durchzuführen.

45

Es kann den Monomeren bei einer Miniemulsion ein sog. Costabilisator zugesetzt werden, der durch geringe Wasserlöslichkeit und hohe Löslichkeit in den Monomeren gekennzeichnet ist.

- 5 Die Polymerisation bzw. die Polyaddition findet bei der Miniemulsionspolymerisation in den Monomertröpfchen selbst statt.

Die erfindungsgemäßen Hybriddispersionen sind dadurch erhältlich, dass die jeweiligen Monomere, aus denen die Polyadditionsprodukte
10 und die radikalischen Polymerisate aufgebaut sind, in Wasser emulgiert werden und in dieser Emulsion auch die Polyadditionsreaktion bzw. die radikalische Polymerisation durchgeführt wird. Die wässrige Emulsion wird üblicherweise mit Hilfe geeigneter Emulgatoren und/oder Schutzkolloide bzw. Stabilisatoren auf-
15 baut. Es ist auch möglich, nur einen Teil der Monomere in Wasser zu emulgieren und den Rest später im Laufe der Reaktion hinzuzufügen, vorzugsweise über die Wasserphase.

Generell werden bei der Emulsionspolymerisation ionische und/oder
20 nichtionische Emulgatoren und/oder Schutzkolloide bzw. Stabilisatoren als grenzflächenaktive Verbindungen verwendet.

Eine ausführliche Beschreibung geeigneter Schutzkolloide findet sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1,
25 Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, S. 411 bis 420. Als Emulgatoren kommen sowohl anionische, kationische als auch nichtionische Emulgatoren in Betracht. Vorzugsweise werden als begleitende grenzflächenaktive Substanzen ausschließlich Emulgatoren eingesetzt, deren Molekulargewichte im
30 Unterschied zu den Schutzkolloiden üblicherweise unter 2000 g/mol liegen. Selbstverständlich müssen im Falle der Verwendung von Gemischen grenzflächeaktiver Substanzen die Einzelkomponenten miteinander verträglich sein, was im Zweifelsfall an Hand weniger Vorversuche überprüft werden kann. Vorzugsweise werden anionische
35 und nichtionische Emulgatoren als grenzflächenaktive Substanzen verwendet. Gebräuchliche begleitende Emulgatoren sind z.B. ethoxylierte Fettalkohole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₈- bis C₃₆), ethoxylierte Mono-, Di- und Tri-Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₄- bis C₉), Alkalimetallsalze von Dialkylestern
40 der Sulfobernsteinsäure sowie Alkali- und Ammoniumsalze von Alkylsulfaten (Alkylrest: C₈- bis C₁₂), von ethoxylierten Alkanolen (EO-Grad: 4 bis 30, Alkylrest: C₁₂- bis C₁₈), von ethoxylierten Alkylphenolen (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₄ bis C₉), von Alkylsulfonsäuren (Alkylrest: C₁₂- bis C₁₈) und von
45 Alkylarylsulfonsäuren (Alkylrest: C₉- bis C₁₈).

Geeignete Emulgatoren finden sich auch in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 14/1, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, Seiten 192 bis 208.

5 Handelsnamen von Emulgatoren sind z.B. Dowfax® 2 A1, Emulan® NP 50, Dextrol® OC 50, Emulgator 825, Emulgator 825 S, Emulan® OG, Texapon® NSO, Nekanil® 904 S, Lumiten® I-RA, Lumiten E 3065 etc.

10 Die grenzflächenaktive Substanz wird üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf alle zu polymerisierenden Monomeren verwendet.

Wasserlösliche Initiatoren für die radikalische Emulsionspolymerisation sind z.B. Ammonium- und Alkalimetallsalze der Peroxidschwefelsäure, z.B. Natriumperoxodisulfat, Wasserstoffperoxid oder organische Peroxide, z.B. tert-Butylhydroperoxid.

Geeignet sind insbesondere sogenannte Reduktions-,
20 Oxidations (Red-Ox)-Initiator Systeme.

Die Red-Ox-Initiator-Systeme bestehen aus mindestens einem meist anorganischem Reduktionsmittel und einem anorganischen oder organischen Oxidationsmittel.

25 Bei der Oxidationskomponente handelt es sich z.B. um die bereits vorstehend genannten Initiatoren für die Emulsionspolymerisation.

Bei der Reduktionskomponenten handelt es sich z.B. um Alkalimetallsalze der schwefligen Säure, wie z.B. Natriumsulfit, Natriumhydrogensulfit, Alkalisalze der dischwefligen Säure wie Natriumdisulfit, Bisulfitadditionsverbindungen aliphatischer Aldehyde und Ketone, wie Acetonbisulfit oder Reduktionsmittel wie Hydroxymethansulfinsäure und deren Salze, oder Ascorbinsäure. Die
30 Red-Ox-Initiator-Systeme können unter Mitverwendung löslicher Metallverbindungen, deren metallische Komponente in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten kann, verwendet werden.

Übliche Red-Ox-Initiator-Systeme sind z.B. Ascorbinsäure/
40 Eisen(II)sulfat/Natriumperoxodisulfat, tert-Butylhydroperoxid/Natriumdisulfit, tert-Butylhydroperoxid/Na-Hydroxymethansulfinsäure. Die einzelnen Komponenten, z.B. die Reduktionskomponente, können auch Mischungen sein z.B. eine Mischung aus dem Natriumsalz der Hydroxymethansulfinsäure und Natriumdisulfit.

45

Die genannten Verbindungen werden meist in Form wässriger Lösungen eingesetzt, wobei die untere Konzentration durch die in der Dispersion vertretbare Wassermenge und die obere Konzentration durch die Löslichkeit der betreffenden Verbindung in Wasser bestimmt ist.

Im allgemeinen beträgt die Konzentration 0,1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 2,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 1,0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Lösung.

10

Die Menge der Initiatoren beträgt im allgemeinen 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf alle zu polymerisierenden Monomeren. Es können auch mehrere, verschiedene Initiatoren bei der Emulsionspolymerisation Verwendung finden.

15

Das Polymerisationsmedium für die Emulsion kann sowohl nur aus Wasser, als auch aus Mischungen aus Wasser und damit mischbaren Flüssigkeiten wie Aceton bestehen. Vorzugsweise wird nur Wasser verwendet. Die Herstellung der Hybriddispersionen kann sowohl als

20 Batchprozeß als auch in Form eines Zulaufverfahrens, oder auch als kontinuierliches Verfahren, durchgeführt werden.

Die Art und Weise, in der der Initiator im Verlauf der radikalischen wässrigen Emulsionspolymerisation dem Polymerisationsgefäß zugegeben wird, ist dem Durchschnittsfachmann bekannt. Es kann sowohl vollständig in das Polymerisationsgefäß vorgelegt, als auch nach Maßgabe seines Verbrauchs im Verlauf der radikalischen wässrigen Emulsionspolymerisation kontinuierlich oder stufenweise eingesetzt werden. Im einzelnen hängt dies in an sich

25 dem Durchschnittsfachmann bekannter Weise sowohl von der chemischen Natur des Initiatorsystems als auch von der Polymerisationstemperatur ab. Vorzugsweise wird ein Teil vorgelegt und der Rest nach Maßgabe des Verbrauchs der Polymerisationszone zugeführt.

30

Das ebenfalls erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Hybriddispersionen ist dadurch gekennzeichnet, dass man zunächst die jeweiligen Monomere, aus denen die Polyadditionsprodukte und die radikalischen Polymerisate aufgebaut

35 sind, in Wasser emulgiert und anschließend die Polyaddition zur Herstellung der Polyadditionsprodukte und die radikalische Polymerisation zur Herstellung der radikalischen Polymerisate durchführt, wobei die jeweiligen Monomere in Wasser emulgiert werden, bevor 40 % der Monomere, aus denen die Polyadditionsprodukte be-

40 stehen, sich zu solchen Polyadditionsprodukten umgesetzt haben.

45

Das erfindungsgemäße Verfahren kann dabei in der Weise durchgeführt werden, dass man die Polyaddition und die radikalische Polymerisation zeitgleich durchführt. Weiterhin ist es möglich, beispielsweise durch Temperaturerhöhung, zuerst die Polyaddition
5 durchzuführen und anschließend, zum Beispiel durch Zusatz von Initiatoren, die radikalische Polymerisation ablaufen zu lassen. Umgekehrt ist es ebenfalls möglich, zuerst die radikalische Polymerisation und danach die Polyaddition durchzuführen. Sowohl die Polyaddition als auch die radikalische Polymerisation finden da-
10 bei unter Erhalt der Teilchengröße des Emulgierschrittes statt.

Beide Reaktionen, d.h. die Polyaddition als auch die radikalische Polymerisation, können ungestört nebeneinander ablaufen, so dass zwei voneinander unabhängige Polymerisate entstehen. Durch geei-
15 gnete Wahl der eingesetzten Monomere können aber auch die entsprechenden Copolymerisate hergestellt werden. Weiterhin können durch geeignete Reaktionsbedingungen auch Pfropfcopolymerisate entstehen. Verwendet man außerdem multifunktionelle Monomere, so erhält man u.a. semi-interpenetrierende Netzwerke oder vernetzte
20 Strukturen.

Als Reaktoren zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung der Hybriddispersionen kommen die in der Polymerisationstechnik üblichen Apparate in Betracht, wobei Rührkessel
25 bevorzugt verwendet werden, insbesondere dann, wenn für eine gute Wärmeabfuhr zu sorgen ist.

Die erfindungsgemäßen Hybriddispersionen eignen sich insbesondere als Bindemittel für Beschichtungsmittel oder Imprägnierungsmittel, z.B. für Klebstoffe, Lacke, Anstriche, Papierstreichmassen
30 oder als Bindemittel für Faservliese, d.h. in allen Fällen, in denen eine Vernetzung und Erhöhung der inneren Festigkeit (Kohäsion) gewünscht ist.

Je nach Verwendungszweck kann die wässrige Dispersion Zusatzstoffe wie Verdicker, Verlaufshilfsmittel, Pigmente oder Füllstoffe, Fungizide, Lichtschutzmittel, Netzmittel, Rheologiehilfsstoffe, Entschäumer, Haftadditive oder Korrosionsschutzadditive
35 enthalten. Die genannten Zusatzstoffe können auch direkt im Monomertropfen vorliegen.
40

Bei der Verwendung als Klebstoff können die Dispersionen neben obengenannten Zusatzstoffen noch spezielle, in der Klebstofftechnologie übliche Hilfs- und Zusatzmittel enthalten. Hierzu
45 gehören beispielsweise Verdickungsmittel, Weichmacher oder auch

klebrigmachende Harze wie z.B. Naturharze oder modifizierte Harze wie Kolophoniumester oder synthetische Harze wie Phthalatharze.

Die erfindungsgemäßen Hybriddispersionen zeichnen sich u.a. durch
5 eine nicht zu breite Teilchengrößenverteilung aus und können sehr viele verschiedene Additionsprodukte und radikalische Polymerisate enthalten. Überraschenderweise wurde ferner gefunden, dass u.a. sehr feinteilige Polyacrylate und Polystyrole auch zusammen mit hohen Anteilen an Polyurethanen in den erfindungsgemäßen Hy-
10 briddispersionen vorliegen können. Die Hybriddispersionen sind nach einem wenig aufwendigen, ebenfalls erfindungsgemäßen Verfahren zugänglich.

Beispiele

15

Beispiel 1

Eine Mischung aus 1,578 g Isophorondiisocyanat, 1,429 g Dodecandiol, 3 g Styrol und 250 mg Hexadekan wurden zu 24 g Wasser mit
20 180 mg Natriumdodecylsulfat gegeben. Die Mischung wurde eine Stunde bei höchster Magnetrührerstufe gemischt. Mit Hilfe eines Ultraschallstabs (Branson Sonifier W450, 90 % Amplitude für 2 Minuten) wurde die stabile Miniemulsion hergestellt. Die Miniemulsion wurde auf 60°C erhitzt. Nach 4 Stunden wurde dem System 60 mg
25 Kaliumperoxodisulfat zugegeben und die Temperatur auf 72°C erhöht, um die radikalische Polymerisation zu starten. Nach 3 Stunden ist ein vollständiger Monomerumsatz erreicht. Die Teilchengröße beträgt 92 nm. Infrarotspektroskopische Untersuchungen zeigen den Umsatz der Isocyanatgruppen, gravimetrische Untersuchungen weisen
30 die Umsetzung des Styrols nach. Im GPC werden zwei getrennte Peaks gefunden. Mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie wird eine homogene Partikelmorphologie detektiert.

Beispiel 2

35

Wie Beispiel 1, statt Dodecandiol wurde Poly-Tetrahydrofuran 1000 verwendet. Die Teilchengröße beträgt 101 nm.

Beispiel 3

40

Wie Beispiel 1, statt Styrol wurde Butylacrylat verwendet. Die Teilchengröße beträgt 98 nm.

Beispiel 4

45

16

Eine Mischung aus 1,57 g Isophorondiisocyanat (IPDI), 1,3 g Dodecandiol, 185 mg Hydroxybutylacrylat, 3 g Butylacrylat und 250 mg Hexadekan wurden zu 24 g Wasser mit 180 mg Natriumdodecylsulfat gegeben. Die Mischung wurde eine Stunde bei höchster Magnetrührerstufe gemischt. Mit Hilfe eines Ultraschallstabs (Branson Sonifier W450, 90 % Amplitude für 2 Minuten) wurde die stabile Miniemulsion hergestellt. Die Miniemulsion wurde auf 60°C erhitzt. Nach 4 Stunden wurde dem System 60 mg Kaliumperoxodisulfat zugegeben und die Temperatur auf 72°C erhöht, um die radikalische Polymerisation zu starten. Nach 3 Stunden ist ein vollständiger Monomerumsatz erreicht. Die Teilchengröße beträgt 103 nm. Infrarotspektroskopische Untersuchungen zeigt den Umsatz der Isocyanatgruppen, gravimetrische Untersuchungen weisen die Umsetzung der Acrylate nach. Das entstandene Polymer ist unlöslich und quillt lediglich in Chloroform oder DMF.

Beispiel 5

Wie Beispiel 4, die Monomermischung wird verändert, um höhere Vernetzungen zu erreichen.

IPDI	Dodecandiol	Hydroxybutylacrylat	Partikelgröße
1,57 g	1,30 g	185 mg	103 nm
1,57 g	1,19 g	340 mg	93 nm
1,57 g	0,95 g	680 mg	110 nm

Patentansprüche

1. Hybriddispersionen aus Polyadditionsprodukten und radikalischen Polymerisaten, dadurch erhältlich, dass man zunächst die jeweiligen Monomere, aus denen die Polyadditionsprodukte und die radikalischen Polymerisate aufgebaut sind, in Wasser emulgiert und anschließend die Polyaddition zur Herstellung der Polyadditionsprodukte und die radikalische Polymerisation zur Herstellung der radikalischen Polymerisate durchführt, wobei die jeweiligen Monomere in Wasser emulgiert werden, bevor 40 % der Monomere, aus denen die Polyadditionsprodukte bestehen, sich zu solchen Polyadditionsprodukten umgesetzt haben.
2. Hybriddispersionen nach Anspruch 1, wobei diese dadurch erhältlich sind, daß die Polyaddition und die radikalische Polymerisation in einer wässrigen Miniemulsion durchgeführt werden, deren Monomertröpfchen eine Teilchengröße von nicht mehr als 1000 nm aufweist.
3. Hybriddispersionen nach den Ansprüchen 1 oder 2, wobei diese dadurch erhältlich sind, dass die jeweiligen Monomere in Wasser emulgiert werden, bevor 20 % der Monomere, aus denen die Polyadditionsprodukte bestehen, sich zu solchen Polyadditionsprodukten umgesetzt haben.
4. Hybriddispersionen nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei diese dadurch erhältlich sind, dass die jeweiligen Monomere in Wasser emulgiert werden, bevor 5 % der Monomere, aus denen die Polyadditionsprodukte bestehen, sich zu solchen Polyadditionsprodukten umgesetzt haben.
5. Hybriddispersionen nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei diese als Polyadditionsprodukte Polyurethane und Polyurethanharnstoffe enthalten.
6. Hybriddispersionen nach den Ansprüchen 1 bis 5, wobei diese solche Polyadditionsprodukte enthalten, die durch Reaktion von Epoxidgruppen mit Alkoholen, Säuren, Aminen oder Anhydriden entstehen.
7. Hybriddispersionen nach den Ansprüchen 1 bis 6, wobei diese solche radikalische Polymerisate aufweisen, die insgesamt zu mindestens 40 Gew.-% aus Hauptmonomeren bestehen, ausgewählt aus C₁ bis C₂₀ Alkyl(meth)acrylaten, C₃ bis C₂₀ Cycloalkyl(meth)acrylaten, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen,

- Vinylestern von Carbonsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen, ethylenisch ungesättigten Nitrilen, Vinylethern von 1 bis 10 C-Atome enthaltenden Alkoholen, Vinylhalogeniden, nicht aromatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 8 C-Atomen und mit einer oder zwei konjugierten Doppelbindungen oder Mischungen dieser Monomeren.
8. Hybriddispersionen nach den Ansprüchen 1 bis 7, wobei der mengenmäßige Anteil der Polyadditionsprodukte, bezogen auf die Summe der Anteile der Polyadditionsprodukte und der radikalischen Polymerisate, bei 1 bis 99 Gew.-% liegt.
9. Verfahren zur Herstellung von Hybriddispersionen aus Polyadditionsprodukten und radikalischen Polymerisaten, dadurch gekennzeichnet, dass man zunächst die jeweiligen Monomere, aus denen die Polyadditionsprodukte und die radikalischen Polymerisate aufgebaut sind, in Wasser emulgiert und anschließend die Polyaddition zur Herstellung der Polyadditionsprodukte und die radikalische Polymerisation zur Herstellung der radikalischen Polymerisate durchführt, wobei die jeweiligen Monomere in Wasser emulgiert werden, bevor 40 % der Monomere, aus denen die Polyadditionsprodukte bestehen, sich zu solchen Polyadditionsprodukten umgesetzt haben.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyaddition und die radikalische Polymerisation zeitgleich durchgeführt werden.
11. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass zuerst die Polyaddition und danach die radikalische Polymerisation durchgeführt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass zuerst die radikalische Polymerisation und danach die Polyaddition durchgeführt wird.
13. Verfahren nach den Ansprüchen 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass dieses in einer Miniemulsion durchgeführt wird, wobei die Miniemulsion mit Hilfe von Ultraschall oder mit Hilfe eines Düsenstrahlemulgators erzeugt wird.
14. Verfahren nach den Ansprüchen 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die radikalische Polymerisation bei Temperaturen von 20 bis 150°C durchgeführt wird.

15. Verfahren nach den Ansprüchen 9 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyaddition bei Temperaturen von 30 bis 120°C durchgeführt wird.
- 5 16. Verfahren nach den Ansprüchen 9 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die radikalische Polymerisation oder die Polyaddition unter erhöhtem Druck ausgeführt wird.
- 10 17. Verfahren nach den Ansprüchen 9 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation strahlungsinduziert durchgeführt wird.
- 15 18. Verwendung der Hybriddispersionen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 als Bindemittel für Beschichtungsmittel oder Imprägnierungsmittel.
- 20 19. Verwendung der Hybriddispersionen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 als Bindemittel in Klebstoffen, Lacken, Anstrichen, Papierstreichmassen oder als Bindemittel für Faservliese.

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/09595

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G18/08 C08L2/24 C08G18/75 C08G18/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 100 37 656 A (HENKEL KGAA) 21 February 2002 (2002-02-21) example 1 ----	1-19
A	DE 100 18 601 A (BASF COATINGS AG) 25 October 2001 (2001-10-25) examples 1-3 ----	1-19
A	WO 01 44334 A (KIELHORN BAYER SABINE ;SCHUMACHER KARL HEINZ (DE); BASF AG (DE); H) 21 June 2001 (2001-06-21) cited in the application the whole document ----- -/-	1-19



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 December 2003

Date of mailing of the international search report

16/01/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lanz, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/09595

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 00 29451 A (ANTONIETTI MARKUS ;MAX PLANCK GESELLSCHAFT (DE); LANDFESTER KATHAR) 25 May 2000 (2000-05-25) cited in the application the whole document ---	1-19
A	WO 00 29465 A (ANTONIETTI MARKUS ;MAX PLANCK GESELLSCHAFT (DE); TIARKS FRANCA (DE) 25 May 2000 (2000-05-25) cited in the application the whole document -----	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/09595

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10037656 A	21-02-2002	DE 10037656 A1	21-02-2002
		AU 9169501 A	13-02-2002
		WO 0209862 A2	07-02-2002
DE 10018601 A	25-10-2001	DE 10018601 A1	25-10-2001
		AU 4069101 A	30-10-2001
		WO 0179366 A1	25-10-2001
		EP 1274805 A1	15-01-2003
		JP 2003531240 T	21-10-2003
		US 2003143414 A1	31-07-2003
WO 0144334 A	21-06-2001	DE 19960864 A1	28-06-2001
		WO 0144334 A2	21-06-2001
		EP 1237968 A2	11-09-2002
		US 2003104215 A1	05-06-2003
WO 0029451 A	25-05-2000	DE 19852784 A1	18-05-2000
		DE 19934519 A1	25-01-2001
		AT 238373 T	15-05-2003
		DE 59905233 D1	28-05-2003
		DK 1135429 T3	11-08-2003
		WO 0029465 A1	25-05-2000
		WO 0029451 A1	25-05-2000
		EP 1135429 A1	26-09-2001
		JP 2002530448 T	17-09-2002
		US 2002032242 A1	14-03-2002
WO 0029465 A	25-05-2000	DE 19852784 A1	18-05-2000
		DE 19934519 A1	25-01-2001
		AT 238373 T	15-05-2003
		DE 59905233 D1	28-05-2003
		DK 1135429 T3	11-08-2003
		WO 0029465 A1	25-05-2000
		WO 0029451 A1	25-05-2000
		EP 1135429 A1	26-09-2001
		JP 2002530448 T	17-09-2002
		US 2002032242 A1	14-03-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/09595

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSSTANDES

IPK 7 C08G18/08 C08G18/24 C08G18/75 C08G18/32

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 100 37 656 A (HENKEL KGAA) 21. Februar 2002 (2002-02-21) Beispiel 1	1-19
A	DE 100 18 601 A (BASF COATINGS AG) 25. Oktober 2001 (2001-10-25) Beispiele 1-3	1-19
A	WO 01 44334 A (KIELHORN BAYER SABINE ;SCHUMACHER KARL HEINZ (DE); BASF AG (DE); H) 21. Juni 2001 (2001-06-21) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-19

-/-

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

* & * Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. Dezember 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

16/01/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lanz, S

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 00 29451 A (ANTONIETTI MARKUS ;MAX PLANCK GESELLSCHAFT (DE); LANDFESTER KATHAR) 25. Mai 2000 (2000-05-25) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1-19
A	WO 00 29465 A (ANTONIETTI MARKUS ;MAX PLANCK GESELLSCHAFT (DE); TIARKS FRANCA (DE) 25. Mai 2000 (2000-05-25) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-19

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/09595

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10037656 A	21-02-2002	DE 10037656 A1	21-02-2002
		AU 9169501 A	13-02-2002
		WO 0209862 A2	07-02-2002
DE 10018601 A	25-10-2001	DE 10018601 A1	25-10-2001
		AU 4069101 A	30-10-2001
		WO 0179366 A1	25-10-2001
		EP 1274805 A1	15-01-2003
		JP 2003531240 T	21-10-2003
		US 2003143414 A1	31-07-2003
WO 0144334 A	21-06-2001	DE 19960864 A1	28-06-2001
		WO 0144334 A2	21-06-2001
		EP 1237968 A2	11-09-2002
		US 2003104215 A1	05-06-2003
WO 0029451 A	25-05-2000	DE 19852784 A1	18-05-2000
		DE 19934519 A1	25-01-2001
		AT 238373 T	15-05-2003
		DE 59905233 D1	28-05-2003
		DK 1135429 T3	11-08-2003
		WO 0029465 A1	25-05-2000
		WO 0029451 A1	25-05-2000
		EP 1135429 A1	26-09-2001
		JP 2002530448 T	17-09-2002
		US 2002032242 A1	14-03-2002
WO 0029465 A	25-05-2000	DE 19852784 A1	18-05-2000
		DE 19934519 A1	25-01-2001
		AT 238373 T	15-05-2003
		DE 59905233 D1	28-05-2003
		DK 1135429 T3	11-08-2003
		WO 0029465 A1	25-05-2000
		WO 0029451 A1	25-05-2000
		EP 1135429 A1	26-09-2001
		JP 2002530448 T	17-09-2002
		US 2002032242 A1	14-03-2002